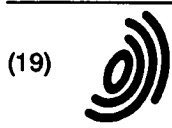


ABSTRACT ATTACHED



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 694 578 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
31.01.1996 Patentblatt 1996/05

(51) Int. Cl.⁶: C08L 63/00, C08G 59/40,
C09D 5/44, C08J 3/03

(21) Anmeldenummer: 95109598.3

(22) Anmeldetag: 21.06.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

(30) Priorität: 30.06.1994 DE 4422869
10.10.1994 DE 4436093

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
D-65926 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• Neumann, Uwe, Dr.
D-65307 Bad Schwalbach (DE)

- Hönel, Michael, Dr.
D-65189 Wiesbaden (DE)
- Völker, Achim, Dr.
D-65197 Wiesbaden (DE)
- Walz, Gerd, Dr.
D-65207 Wiesbaden (DE)
- Wehner, Susanne
D-65606 Villmar (DE)
- Ziegler, Peter, Dr.
D-55130 Mainz (DE)

(54) **Wässrige Kunstharzdispersion**

(57) Wässrige Kunstharzdispersionen enthaltend A) ein ionisches Harz auf Basis von aralkylierten Epoxidharzen, B) ein verkapptes Polyisocyanat und C) ein Polymer aus mindestens einem radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren, wobei die zur Synthese der Epoxidharze eingesetzten Bisphenole zum Teil oder alle mit je mindestens einer Aralkylgruppe substituiert sind.

EP 0 694 578 A2

Beschreibung

Bei der Elektrotauchlackierung werden vorzugsweise solche Elektrotauchlacke eingesetzt, die als Bindemittel kationische, durch Amine modifizierte Epoxidharze als wasserlösliche Basisharzkomponente und mit Alkoholen und/oder

Aminen blockierte Polyisocyanate als Vernetzer enthalten.

Aus Korrosionsschutzgründen werden heutzutage bevorzugt auf Basis von Bisphenol A aufgebaute Epoxidharze eingesetzt, die mit Aminen in protischen Lösemitteln wie Alkoholen und Glykolen und/oder aprotischen Lösemitteln wie Ketonen und Aromaten umgesetzt werden, um sie wasserlöslich zu machen.

Gerade die auf Basis von Bisphenol A aufgebauten Epoxidharze eignen sich hervorragend zum Korrosionsschutz und werden daher bevorzugt zur Synthese von aminmodifizierten Epoxidharzen eingesetzt.

Zur Herstellung der einzelnen Bindemittelkomponenten müssen aus Viskositäts- oder Reaktivitätsgründen Lösemittel eingesetzt werden. So werden bei der Synthese der Basisharze protische (z.B. Alkohole, Glykole) und aprotische Lösemittel (z.B. Ketone, Ester oder Aromaten) und bei der Synthese der Vernetzerkomponente aprotische Lösemittel verwendet.

Bekannterweise wird aber mit steigendem Lösemittelgehalt in kathodischen Tauchlackier-("KTL")-Bädern der Umgriff (Hohlraumbeschichtung) verschlechtert, es treten Überbeschichtungen auf und Lösemittel gelangen vermehrt in das Abwasser und/oder die Abluft. Daher müssen die Lösemittel den Bindemitteln vor und/oder nach dem Dispergieren in Wasser z.B. durch Destillation oder Ultrafiltration entzogen werden. Dabei verbleibt verfahrensbedingt ein Teil der Lösemittel in den Dispersionen und es fallen, besonders beim sogenannten "Strippen" aus wäßriger Phase und beim Ultrafiltrieren, größere Mengen eines Lösemittel-Wasser-Gemisches an, das entsorgt werden muß.

Es bestand daher die Aufgabe, ein vereinfachtes und ökologisch unbedenkliches Verfahren zur Herstellung wäßriger KTL-Bindemittel-Dispersionen zu entwickeln, die weitgehend frei von organischen Lösemitteln sind.

In der Patentanmeldung DE-A 43 14 297 wurden verbesserte Kunstharzdispersionen gefunden, die Lackierungen mit einer guten Beständigkeit beispielsweise im Salzsprühtest ergeben.

Optimierungsbedürftig sind bei den in DE-A 43 14 297 genannten und als Lösemittel zur Bindemittelsynthese verwendeten, ungesättigten Monomeren deren Verträglichkeit bzw. "Wechselwirkung" mit den polaren Epoxyaminaddukten auf Basis von Epoxidharzen.

Diese Unverträglichkeit drückt sich beispielsweise aus in der erhöhten Viskosität a) der in Monomeren (speziell Vinylaromaten wie Styrol) hergestellten Epoxyaminaddukte und b) in der Schmelzviskosität während des Einbrennvorgangs aus.

Überraschenderweise konnte die Wechselwirkung zwischen Epoxyaminaddukt und Monomer (speziell Vinylaromaten wie Styrol) dadurch optimiert werden, daß man entsprechend einer Friedel-Crafts-Alkylierung Bisphenol A mit Alkenylaromaten umsetzt und die derart seitenkettenmodifizierten Bisphenol A-Derivate a) zum Aufbau eines Epoxidharzes bzw. b) zum Aufbau eines Epoxyaminaddukts verwendet, wobei die Herstellung dieser Bindemittelkomponente in Gegenwart ungesättigter Monomere erfolgt, die anschließend durch Emulsions- bzw. Suspensionspolymerisation in wasserunlösliche Polymere überführt werden. Man erhält auf diese Weise wäßrige Dispersionen, die überraschenderweise im pH-Bereich von 5 bis 8 stabil sind.

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Kunstharzdispersionen enthaltend A) ein ionisches Harz auf Basis von nach Friedel-Crafts aralkylierten Epoxidharzen, B) ein verkapptes Polyisocyanat und ein Polymer aus mindestens einem radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren C).

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Kunstharzdispersionen werden hergestellt, indem man eine Mischung von mindestens einem Monomer C), einem ionischen Epoxidharz A) und einem verkappten Polyisocyanat B) in eine wäßrige Dispersion überführt und radikalisch polymerisiert.

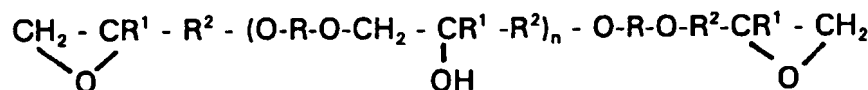
Dabei sind ein Teil oder alle der zur Synthese des Epoxidharzes eingesetzten Bisphenole mit je mindestens einer Aralkylgruppe substituiert.

Als ionisches Harz A) kommen sowohl anionische als auch kationische Harze in Frage, wobei kationische Harze aufgrund des besseren Umgriffs und Korrosionsschutzes bevorzugt sind. Die kationischen Harze enthalten bevorzugt Gruppen mit einem aktiven Wasserstoffatom wie Hydroxyl-, primäre oder sekundäre Amino- und Thiol-Gruppen. Diese Gruppen dienen als reaktive Zentren bei der Härtung des Lacks mit Vernetzungsmitteln wie beispielsweise blockierten Polyisocyanaten.

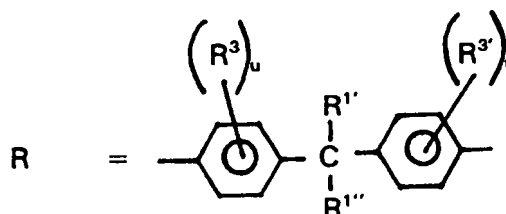
Bei der Komponente A) handelt es sich bevorzugt um ein durch Neutralisation mit organischen Säuren wasser- verdünnbares Amino-Epoxidharz. Solche Amino-Epoxidharze weisen im allgemeinen eine Aminzahl von 30 bis 150 mg KOH/g, eine Hydroxylzahl von 50 bis 500 mg KOH/g und eine zahlenmittlere Molmasse (Mn) von 250 bis 10000, bevorzugt 300 bis 5000 g/mol auf. Die untere Grenze der Aminzahl sollte bevorzugt 45, besonders bevorzugt 70, die obere Grenze dagegen sollte bevorzugt bei 120, besonders bevorzugt bei 100 mg KOH/g liegen. Ist die Aminzahl zu niedrig, so ist die Löslichkeit zu gering oder es entstehen durch einen zu hohen Neutralisationsgrad zu saure pH-Werte in den Abscheidungs-bädern. Ist die Aminzahl zu hoch, so bildet sich bei der Abscheidung ein schlecht haftender Film oder eine blasige Oberfläche.

Beispiele für Amino-Epoxidharze sind Umsetzungsprodukte von Epoxidgruppenhaltigen Harzen mit vorzugsweise
 endständigen Epoxidgruppen aus den Gruppen Polyglycidyläther, Polyglycidylester und Polyglycidylamine mit gesättig-
 ten und/oder ungesättigten sekundären und/oder primären Aminen bzw. Aminoalkoholen. Diese können durch minde-
 stens eine primäre und/oder sekundäre Hydroxylgruppe, durch die Dialkylaminogruppe und/oder durch eine primäre
 5 Aminogruppe, die durch Ketiminbildung vorübergehend geschützt wird, modifiziert sein.

Hydroxylgruppenhaltige Amino-Epoxidharze werden zweckmäßig aus Polyglycidyläthern mit bevorzugt zwei 1,2-
 Epoxidgruppen pro Molekül erhalten. Unter Polyglycidyläther im Rahmen dieser Erfindung werden vorzugsweise solche
 Friedel-Crafts aralkylierten Polyglycidyläther der allgemeinen Formel



mit



mit

- $\text{R}^1, \text{R}^{1'}, \text{R}^{1''}$ = jeweils unabhängig voneinander -H und/oder $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$,
 R^2 = $-(\text{CHR}^4)_m-$, bevorzugt $-\text{CH}_2-$,
 $\text{R}^3, \text{R}^{3'}$ = jeweils unabhängig voneinander -H und/oder $-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, Halogen oder bevorzugt -H,
 R^4 = H oder ein niedriger, gegebenenfalls mit verschiedenen Substituenten versehener Alkylrest mit 1 bis
 6 C-Atomen ist und
 n = 0 bis 8, bevorzugt 1 bis 6,
 m = 1 bis 8, bevorzugt 1,
 t, u = jeweils unabhängig voneinander 0 bis 4,

verstanden.

Diese Polyglycidyläther werden dadurch erhalten, daß man im ersten Schritt eine oder mehrere der Verbindungen
 40 wie z.B. 4,4'-Dihydroxy-diphenylmethan (Bisphenol F), 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan (Bisphenol A), 4,4'-Dihydroxy-
 benzophenon und Isomere des Dihydroxynaphthalin unter Säurekatalyse mit Alkenylaromaten im Sinne einer Friedel-
 Crafts-Alkylierung umsetzt und danach mit einer reaktiven Epoxidverbindung wie Halohydrinen (z.B. Epichlorhydrin und
 Methylepichlorhydrin) reagiert.

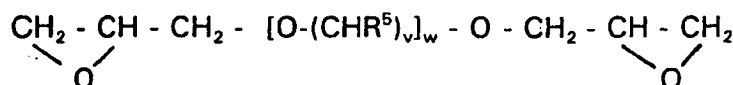
Die Darstellung der für die Erfindung geeigneten aralkylierten Polyphenole ist in der gleichzeitig eingereichten
 45 Anmeldung P 44 36 097.5 beschrieben.

Die derart modifizierten Bausteine für Polyglycidyläther werden dadurch erhalten, daß man a) Epihalohydrine wie
 Epichlorhydrin oder Methylepichlorhydrin mit aralkyliertem Diphenol umsetzt, so daß Polyglycidyläther mit einer zahlen-
 mittleren Molmasse M_n von etwa 300 bis 5000 g/mol und einem Epoxid-Äquivalentgewicht (molare Masse dividiert durch
 die mittlere Anzahl der Epoxidgruppen pro Molekül) von etwa 170 bis 2500 g/mol resultieren. Polyepoxide mit geeigneter
 50 Molmasse werden entweder durch Auswahl der Mol-Verhältnisse von aralkyliertem Diphenol und z.B. Epichlorhydrin
 oder durch Reaktion der monomeren Diglycidylverbindungen mit weiterem aralkyliertem Bisphenol unter Zusatz von
 Katalysatoren wie Lewis-Säuren, Lewis-Basen oder Phosphoniumsalzen hergestellt.

Besonders bevorzugt für die Erfindung sind Epoxidharze aus Bisphenolen, die durch Umsetzung mit Styrol modifi-
 ziert worden sind.

Die Epoxidharze können vollständig oder teilweise hydriert sein, oder es können Gemische von Epoxidharzen mit
 55 unterschiedlicher Struktur und Molmasse eingesetzt werden. Weiterhin kann zum Elastifizieren ein Teil des beschrie-

benen Polyglycidyläthers durch aliphatische Polyglycidyläther der Formel



ersetzt werden, wobei

- R^5 H oder ein niedriger, gegebenenfalls mit verschiedenen Substituenten versehener Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen ist und
 v Zahlen von 2 bis 6 und
 w Zahlen von 5 bis 50 bedeuten.

Beispiele sind Bisglycidyläther aus Polypropylenglykol oder Polybutylenglykol mit verschiedener Molmasse. Die modifizierten Epoxidharze können auch durch Reaktion mit langkettigen Polyalkoholen wie Hexandiol-1.6, Neopentylglykol, bisäthoxyliertes Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolester und Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan, Monoanhydro-pentaerythrit sowie Polytetrahydrofurandiol, Polycaprolactondiol, Polycaprolactamdil oder Polybutadiendiol in Gegenwart von geeigneten basischen oder sauren Katalysatoren wie Borfluorid-Amin-Komplexen modifiziert werden. Während Polyalkohole mit primären OH-Gruppen sich bei geeigneter Katalyse direkt mit Polyglycidyläthern umsetzen lassen, werden sekundäre OH-Gruppen zunächst mit Di-isocyanat umgesetzt. Das erhaltene NCO-terminierte Reaktionsprodukt kann dann ohne Schwierigkeiten als Brücke zwischen 2 Mol Polyglycidyläther unter Vergrößerung des Moleküls und der Funktionalität eingebaut werden.

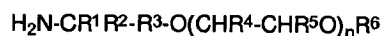
Das aralkylierte Epoxidharz kann zum Senken der Aminzahl auch mit gesättigten oder ungesättigten Polycarbonsäuren und/oder Hydroxyalkylcarbonsäuren modifiziert sein. Aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polycarbonsäuren verschiedener Kettenlänge sind beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Fumarsäure, Isophthalsäure und dimere Fettsäuren. Unter Hydroxyalkylcarbonsäuren werden Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder auch carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyester verstanden. Bei der Umsetzung von überschüssigem niedermolekularem Polyglycidyläther mit Polycarbonsäuren und/oder Polyalkoholen werden als Zwischenstufe modifizierte Polyglycidyläther erhalten, die dann weiter mit Aminen und/oder Aminoalkoholen reagieren.

Auch heterocyclische Polyepoxidverbindungen können verwendet werden, wie 1,3-Diglycidyl-5,5-dimethylhydantoin, Triglycidylisocyanurat oder Diepoxide aus Bisimiden. Eine andere geeignete Klasse von Polyepoxiden sind Polyglycidyläther von phenolischen Novolakharzen, wodurch die Funktionalität von 2 bis auf etwa 6 Glycidylgruppen pro Molekül gesteigert werden kann. Durch Defunktionalisieren mit langkettigen Alkylphenolen wie Dodecylphenol können zusätzlich elastifizierende Elemente eingebaut werden. Auch können Polyglycidylester von Polycarbonsäuren wie Hexahydrophthalsäurediglycidylester, Tetrahydrophthalsäurediglycidylester oder Fumarsäurediglycidylester verwendet werden.

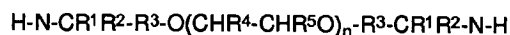
Das Einführen der Aminogruppen erfolgt entweder durch Addition von NHreaktiven Verbindungen an die Epoxidgruppe oder durch Umsetzen der Hydroxylgruppen des Grundharzes mit basischen Monoisocyanaten, die durch Reaktion von aromatischen und/oder aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Di- oder Polyisocyanaten mit Dialkylaminoalkanol (vgl. DE-A 27 07 405) entstehen.

Als NH-reaktive Verbindungen werden verwendet primäre Amine ausgewählt aus linearen und verzweigten Alkyl- und Alkanolaminen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkanolrest, wie Methyamin, Äthylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, Monoäthanolamin, 2-Äthylhexylamin, aus Dialkylaminoalkylaminen und Alkoxyalkylaminen mit insgesamt 3 bis 14 Kohlenstoffatomen wie Dimethylaminopropylamin, Diäthylaminoäthylamin, Dimethylaminoneopentylamin oder Methoxypropylamin und/oder bevorzugt sekundäre Amine wie Dialkylamine, Monoalkylhydroxyalkylamine, Dihydroxyalkylamine und cyclische Amine mit insgesamt 2 bis 14 Kohlenstoffatomen. Beispiele für solche Verbindungen sind Dimethylamin, Diäthylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, Methylbutylamin, Dimethylaminopropylamin, N-Methylaminoäthanol oder Diäthanolamin oder auch cyclische Amine, wie Morpholin oder Oxazolidin. Beim Einsatz der primären Amine reagiert das Amin in Abhängigkeit von den angebotenen stöchiometrischen Verhältnissen mit 1 bis 2 Epoxidgruppen unter Molekülvergrößerung.

Weiterhin können primäre Amine der allgemeinen Formel



oder sekundäre Amine der allgemeinen Formel



eingesetzt werden.

In dieser Formel stehen R¹ und R² für Wasserstoff, Alkyl- oder -CH₂-OH Gruppen, R³ steht für einen linearen oder verzweigten Alkylrest, insbesondere für einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, R⁴ und R⁵ stehen für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, R⁶ steht für Wasserstoff, einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylrest, vorzugsweise für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und n ist eine ganze Zahl von 0 bis 5. Als Beispiele für solche Monoamine werden genannt: Äthanolamin, Propanolamin, Butanolamin, Äthylenglykol(2-amino-äthyl)äther (H₂N-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH) und Diäthylenglykolmono(3-aminopropyl)äther (H₂N-(CH₂)₃-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-OH). Beim Einsatz der primären Amine reagiert das Amin mit der Epoxidgruppe in Abhängigkeit von den angebotenen stöchiometrischen Verhältnissen unter Molekülvergrößerung. Als Beispiel für Diamine werden genannt: Jeffamine® M-Serie, Jeffamine® D-Serie und Jeffamine® ED-Serie.

Weiterhin kommen Di- oder Triamine mit primären und/oder sekundären Aminogruppen in Frage, wie z.B. Laurylpropyldiamin, Talgfettpropyldiamin.

Mit sekundären Diaminen tritt eine Kettenverlängerung ein. Als sekundäre Diamine, bevorzugt langkettige Diamine, werden N,N'-Dialkyldiaminoalkane wie z.B. N,N'-Bis(isohexyl)-1,6-diaminohexan, N,N'-Bis(isohexyl)isophorondiamin, N,N'-Bis(isohexyl)-dimethylhexamethyldiamin, N,N'-Bis(isohexyl)-2-methylpentamethyldiamin, N,N'-Bis(isohexyl)-äthylendiamin und N,N'-Bis(isohexyl)-di-(4-aminocyclohexyl)methan oder Umsetzungsprodukte von gesättigten Glycidyläthern oder -estern oder Epoxyalkanen mit primären Diaminoalkanen verwendet wie das Additionsprodukt von Hexandiamin-1.6 mit 2 Mol Glycidylester der ®Versätsäuren (in α-Stellung verzweigte Monocarbonsäuren, besonders mit 5 bis 11 Kohlenstoffatomen).

Als Monoepoxide können für diesen Zweck auch gesättigte oder ungesättigte Glycidyläther oder α-Epoxide verschiedener Kettenlänge wie Dodecan-1,2-oxid oder Butylenoxid eingesetzt werden. Die geeignete Zahl an Hydroxylgruppen entsteht dabei einmal aus der Epoxidgruppe bei der Addition der sekundären Aminogruppen, zum anderen kann sie durch Einsatz von Hydroxyalkylaminen gesteuert werden. Weiterhin können als sekundäre Diamine das Umsetzungsprodukt von 2 Mol 2-Äthylhexylamin mit 1 Mol Beckopox® EP 075 (Diglycidyläther auf Basis von Propylenoxid) und/oder 1 Mol ®Beckopox EP 140 (Epikote® 828), sowie aliphatische sekundäre Diamine auf Basis von Propylenoxid-Addukten von Diolen oder Triolen, wie z.B. Novamin®-Typen zum Einsatz kommen.

Die Molverhältnisse zwischen Epoxid- und Aminogruppen-haltigen Verbindungen sind so zu wählen, daß der vollständige Einbau des Amins gewährleistet ist, weil durchbruchartige Oberflächenstörungen beim elektrophoretischen Beschichten auftreten können, d. h. ein geringfügiger Überschuß an Epoxidgruppen ist vorteilhaft.

Alle Amine können gleichzeitig oder stufenweise mit den Epoxidgruppenhaltigen Verbindungen umgesetzt werden. Die Reaktion der Amine beginnt schon bei Raumtemperatur und ist im allgemeinen exotherm. Um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, ist es in der Regel notwendig, die Temperatur zeitweise auf etwa 50 bis 120 °C zu erhöhen. Bei der Herstellung des Amino-Epoxid-Harzes geht man so vorteilhafterweise vor, daß man zunächst das Epoxid-Harz in einem oder mehreren radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren löst und dann mit den Aminen umsetzt.

Für Vernetzungsreaktionen müssen in dem Amino-Epoxid-Harz stets Hydroxylgruppen vorhanden sein. Die im Molekül vorhandene Hydroxylzahl (gemessen in mg KOH pro Gramm Festharz) ist maßgebend für die Vernetzungsfähigkeit des Films. Sie sollte über 50, vorzugsweise über 100, besonders vorteilhaft über 150 mg/g liegen. Die obere Grenze der Hydroxylzahl liegt bei 400, vorteilhafter unter 300 mg/g. Ist die Hydroxylzahl zu niedrig, so entstehen bei der Vernetzung Filme, die noch in organischen Lösemitteln wie Methyläthylketon löslich sind. Ist die Hydroxylzahl dagegen zu hoch, so wird der Film zu spröde und bleibt eventuell auch zu hydrophil. Im Molekül müssen mindestens zwei vernetzungsfähige, bevorzugt primäre Hydroxylgruppen vorliegen.

Die für den Vernetzungsprozeß wichtigen primären und/oder sekundären Hydroxylgruppen können teilweise durch primäre und/oder sekundäre Aminogruppen ersetzt werden. Das Einführen von primären Aminogruppen in den Harzgrundkörper erfolgt vorzugsweise durch Umsetzen von mindestens ein, bevorzugt mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Harzen mit einem amino- und/oder hydroxylgruppenhaltigen Ketimin und/oder Aldimin und/oder Polyamin. Die Ketimine werden nach bekannten Methoden durch Wasserabspaltung aus den entsprechenden Polyaminen der allgemeinen Struktur R-NR-R-NH₂ oder den entsprechenden Aminoalkoholen der allgemeinen Struktur HO-R-NH₂ und den geeigneten aliphatischen Ketonen wie Diäthylketon, Methylisobutylketon, Äthyl-n-propylketon oder auch Cyclopentanon, Cyclohexanon, Acetophenon usw. hergestellt. Bevorzugte Ketimine sind Umsetzungsprodukte aus Methylisobutylketon und Diäthylentriamin. Die Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur, Auswahl des Lösemittels) müssen so gewählt werden, daß keine die Ketiminbindung zersetzende Substanzen wie Wasser in dem Reaktionsprodukt vorhanden bleiben.

Das Ketimin schützt die primäre Aminogruppe (vgl. US-A 3,523,925), so daß das Amin über eine weitere funktionelle Gruppe, z. B. eine Hydroxylgruppe oder bevorzugt eine sekundäre Aminogruppe ohne Schwierigkeiten mit dem Epoxidgrundharz umgesetzt werden kann. Durch die Wahl der Molverhältnisse der eingesetzten Komponenten muß gewährleistet sein, daß kein unumgesetztes niedrigmolekulares Amin im Ansatz zurückbleibt, weil sonst durchbruchartige Oberflächenstörungen beim elektrophoretischen Beschichten auftreten. Die Reaktion der sekundären Aminogruppen des Polyaminoketamins mit der Epoxidgruppe beginnt schon bei Raumtemperatur und ist im allgemeinen exotherm. Um

eine vollständige Umsetzung zu erreichen, ist es in der Regel notwendig, die Temperatur zeitweise auf 50 bis 120 °C zu erhöhen.

Die verkappten Polyisocyanate (Komponente B) werden dadurch hergestellt, daß man ein multifunktionelles Isocyanat mit mindestens einer stöchiometrischen Menge einer monofunktionellen, aktiven Wasserstoff (Zerewitinow-Reaktion) enthaltenden Verbindung umsetzt, wobei gegebenenfalls basische Katalysatoren wie tertiäre Amine oder geringe Mengen an Zinnsalzen wie Dibutylzinndilaurat zugegeben werden können. Die Isocyanatgruppe wird auf diese Weise bei Raumtemperatur gegen Reaktionen mit Wasser oder Alkoholen geschützt. Die Schutzgruppe spaltet sich bei Einbrenntemperaturen von weniger als 210 °C, vorzugsweise weniger als 190 °C, besonders unter 180 °C, andererseits über 110 °C, vorzugsweise über 150 °C, wieder ab, damit die freierwerdende Isocyanatgruppe mit den Hydroxylgruppen des Basisharzes reagieren kann. Mittel, die die Isocyanate blockieren, enthalten nur eine einzige Amin-, Amid-, Lactam-, Thio- oder Hydroxylgruppe. So haben sich beispielsweise bewährt aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole wie 2-Äthylhexanol, Dialkylaminoalkohol wie Dimethylaminoäthanol, Oxime wie Methyläthylketoxime, Lactame wie ε-Caprolactam oder Pyrrolidon-2, Imide wie Phthalimid oder N-Hydroxy-maleinimid, Hydroxyalkylester, Malonsäure- oder Acetessigsäureester. Es werden aber auch β-Hydroxyglykole oder -glykoläther und Glykolamide empfohlen. Bevorzugt sind auch solche Isocyanatverbindungen, bei denen ein Teil des Verkappungsmittels (vorzugsweise 10 bis 50 % mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe enthält. Beispiele für entsprechende Verkappungsmittel sind die Hydroxylalkyl(meth)acrylate.

Als typische multifunktionelle Isocyanate eignen sich aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül. Als aromatische Diisocyanate und Polyisocyanate eignen sich die Isomeren oder Isomerengemische von Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat, Diphenyltetraisocyanat, bevorzugt Naphthyltetraisocyanat, Toluyl-, Isophoron- und Xylylendiisocyanat. Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Di-isocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Beispiele hierfür sind Isophorondiisocyanat, Cyclopentylendiisocyanat, sowie die Hydrierungsprodukte der aromatischen Diisocyanate wie Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat und Dicyclohexylmethan-di-isocyanat. Aliphatische Diisocyanate sind Verbindungen der Formel



worin r eine ganze Zahl von 2 bis 20, insbesondere 6 bis 8 ist und R² Wasserstoff oder einen niedrigen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise 1 oder 2 C-Atomen bedeuten. Beispiele hierfür sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Äthyläthylendiisocyanat, Dimethyläthylendiisocyanat, Methyltrimethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat. Besonders bevorzugt werden als Diisocyanate Isophorondiisocyanat, Dicyclohexylmethan-diisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Trimethylen-diisocyanat, Tetramethylendiisocyanat oder Toluylendiisocyanat.

Vinylpolymerisate, die Isocyanatgruppen enthalten und durch Copolymerisation von z. B. Cyanatoäthyl(meth)acrylat oder Dimethyl-isopropylbenzylisocyanat mit noch Alkyl(meth)acrylaten und/oder (Alkyl)-vinylbenzolen entstehen, können auch verwendet werden. Ebenso sind gemischte aliphatische/aromatische Isocyanat-Verbindungen geeignet.

Als Polyisocyanate haben sich auch Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation der oben genannten Diisocyanate oder durch Reaktion dieser Diisocyanate mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Falls notwendig, kann die mittlere Funktionalität gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden. Beispiele für solche kettenabbrechenden Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat und Stearylisocyanat.

Eine Molekülvergrößerung kann auch durch Reaktion mit tertiären Aminogruppen enthaltenden Polyalkoholen wie N-Methyl-diäthanolamin, Triäthanolamin oder tertiäre Aminogruppen enthaltenden Polyaminen wie 3-(Methyl)-3-(2-aminoäthyl)aminopropylen erfolgen. Um die Löslichkeit zu verbessern, können außerdem kettenabbrechende N-Dialkyl-aminoalkohole wie Dimethylaminoäthanol oder N,N-Dialkyl-alkylendiamine wie Dimethylaminopropylen oder N,N-Diäthyl-N'-methyl-1,2-äthandiamin eingesetzt werden. Isocyanathaltige Präpolymere auf Basis von Polyglykoläthern, Polyesterpolyolen, Polyätherpolyolen, Polycaprolactonpolyolen und/oder Polycaprolactampolyolen können ebenfalls mit Vorteil eingesetzt werden.

Zur Synthese des verkappten Polyisocyanats kann das entsprechende Mono- oder Di-isocyanat vor Zugabe des Verkappungsmittels in den zur Herstellung des Polymers C) benötigten olefinisch ungesättigten Verbindungen C) oder deren Mischungen oder in aprotischen Lösemitteln wie z.B. Toluol, Xylol oder Methylisobutylketon gelöst werden. Alternativ hierzu kann das ungesättigte Monomere bzw. aprotische Lösemittel wie die oben genannten auch nach der Addition des Verkappungsmittels zu dem Isocyanat zugegeben werden.

Eine andere Variante besteht darin, daß die beschriebenen Diisocyanate in stöchiometrisch geeigneter Weise mit den beschriebenen Monoalkoholen und/oder Aminen nur halbblockiert werden, wobei Umsetzungsprodukte von Butylglykol bzw. Butyldiglykol mit Toluylendiisocyanat und Methyläthylketoxim mit Isophoron- und Tetramethylxylylendiisocyanat bevorzugt sind. Die Halbverkappung kann lösemittelfrei in Substanz oder in den beschriebenen Monomeren

durchgeführt werden. Solche halbblockierten Diisocyanate werden dann über die verbleibende NCO-Funktion entweder vor oder vorzugsweise nach der Umsetzung der Epoxidharze mit den Aminen an die freien Hydroxyl- bzw. Aminogruppen des Epoxidharzes bzw. des Amino-Epoxidharzes addiert, wobei diese Addition vorzugsweise in Gegenwart der beschriebenen Monomere durchgeführt wird. Auf diese Weise erhält man sogenannte selbstvernetzende Systeme, die ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung sind. Zur Ausbalancierung anwendungstechnischer Eigenschaften kann einem selbstvernetzenden System anteilsweise ein blockiertes Polyisocyanat B) zugemischt werden.

Als ungesättigte Monomere, die bereits bei der Synthese des Amino-Epoxidharzes als auch bei der Synthese des verkappten Isocyanats vorhanden sein können bzw. nach deren Synthese zugegeben werden, kommen die folgenden Vinylmonomeren in Frage: Vinylaromaten, wie Styrol, Methylstyrole, Halogenstyrole; Vinyläther; Vinylester von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylstearat; Ester von α,β -ungesättigten Säuren wie Alkyl(meth)acrylate, Alkylfumarate, Alkylmaleinate mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe; Monoester von α,β -ungesättigten Säuren mit mehrwertigen Alkoholen wie Hydroxyalkyl(meth)acrylate, Hydroxyalkylcrotonate mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und einer bis drei freien Hydroxylgruppen in der Alkoholgruppe wie Hydroxyäthyl- und Hydroxypropyl-(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono(meth)acrylat und Pentaerythritmono(meth)acrylat sowie Mischungen der genannten Vinylmonomeren.

Vorzugsweise werden eingesetzt Acryl- oder Methacrylsäureester von 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthaltenden Monoalkoholen, vorzugsweise n-Butylmethacrylat, Methylmethacrylat, Isobutylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat, insbesondere Butylacrylat in Betracht. Weitere geeignete Monomere sind Styrol, Vinyltoluol, α -Methylstyrol oder höher substituierte Styrole, wie z.B. 2,4-Dimethylstyrol, sowie Vinylester von 2 bis 15 Kohlenstoffatome enthaltenden Monocarbonsäuren, wie z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylpivalat, Vinylversat. Bevorzugt sind hier insbesondere Styrol, Vinyltoluol und α -Methylstyrol. Weiterhin können als ungesättigte Monomere Hydroxyalkylacrylate, bevorzugt Hydroxyäthyl(meth)acrylat oder Hydroxypropyl(meth)acrylat oder ungesättigte 1,2-Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie Glycidyl(meth)acrylat genommen werden. Monomere dieser Art können wegen ihrer reaktiven Gruppen erst nach Abschluß der Synthese des Amino-Epoxidharzes bzw. des verkappten Isocyanats zugefügt werden. Der Massenanteil an ungesättigten Monomeren bzw. an Polymer C) beträgt ca. 1 bis 80, vorzugsweise 5 bis 30 %, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponenten A), B) und C), jeweils als Feststoff gerechnet.

Das Mischungsverhältnis der Komponenten A) zu B) liegt bevorzugt zwischen 90 zu 10 und 60 : 40 % und wird empirisch aus den optimal erreichbaren anwendungstechnischen Eigenschaften bei der gegebenen Einbrenntemperatur bestimmt. Die Komponenten A) und B), bevorzugt deren Mischungen mit den ungesättigten Monomeren, können in dem beschriebenen Verhältnis entweder kalt gemischt werden oder Komponente B) wird der in situ gefertigten Komponente A) bei höherer Temperatur zugesetzt. Anschließend werden in der Lackverarbeitung gebräuchliche Additive und Säuren zugegeben.

Die Vernetzung der OH-gruppenhaltigen Komponente A) mit blockierten Polyisocyanaten B) kann gegebenenfalls durch Zusatz von 0,01 bis 2 %, speziell 0,5 bis 1 %, bezogen auf die Summe der Massen der Komponenten A) und B), stark basischer tertiärer Amine und/oder aktiver Metallverbindungen beschleunigt werden. Eine besondere, manchmal synergistische Wirkung wird erreicht, wenn das abgeschiedene OH-gruppenhaltige Harz in einem stark basischen Medium vorliegt und Metallsalze von Wismut, Blei, Cobalt, Eisen, Antimon und/oder Zinn-II- und -IV genommen werden. Besonders bevorzugt werden Katalysatoren wie Eisen-III-acetylacetonat, Dibutylzinndilaurat, Tri-n-butyl-zinn-oxid, Dibutylzinndioctylmaleat, Zinn-octoat, Zinn-oleat, Tetrabutyltitanat und/oder Cobalt-2-äthylhexoat.

Zum Ausbalancieren der anwendungstechnischen Eigenschaften ist es zweckmäßig, daß das an der Kathode abscheidbare Harz außer dem Vernetzungsmittel noch zusätzlich eine Massenanteil bis zu 15 %, bevorzugt 1 bis 10 % hydroxy- und/oder amino- und/oder epoxifunktioneller doppelbindungshaltiger Monomere enthält, die mit den blockierten Polyisocyanaten und dem Aminoepoxidharz reagieren können.

Durch Protonieren mit Säuren wird das kationische Bindemittelgemisch in an sich bekannter Weise wasserverdünnbar gemacht. Beispiele für Säuren sind Ameisensäure, Milchsäure, Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure, Malonsäure, Acrylsäure, Phosphorsäure oder Alkylphosphorsäure. Einbasige niedermolekulare organische Carbonsäuren werden bevorzugt. Es muß mindestens so viel Säure zugegeben werden, daß eine stabile Emulgierung des kationischen Basisharzes erfolgt. Ein Überschuß an Säure, d.h. ein Neutralisationsgrad über 100 %, ist zweckmäßig zu vermeiden. Der "MEQ-Wert" (spezifischer Säuregehalt im Festharz, üblicherweise gemessen in mmol/100 g) liegt im allgemeinen zwischen 20 und 80 mmol/100 g. Es wird ein möglichst niedriger spezifischer Säuregehalt angestrebt, um ein möglichst hohes Abscheideäquivalent zu erhalten. Diese Mischung wird dann mit vorzugsweise 60 bis 95 °C warmem, entmineralisierten Wasser zu einer Emulsion weiterverarbeitet. In der entstandenen Emulsion werden durch Zugabe von Radikalbildnern anschließend die vorhandenen ungesättigten Monomere nach bekannten Emulsionspolymerisationstechniken polymerisiert und man erhält 30 bis 60%ige, vorzugsweise 30 bis 40%ige Dispersionen. Anwendung als Radikal-Initiatoren können sowohl alle bekannten Redoxsysteme als auch thermisch zerfallende Radikalbildner wie Azoverbindungen, Peroxide, Persäureester und Hydroperoxide finden. Bevorzugt werden Kombinationen mit Reduktionsmitteln wie tert.-Butylhydroperoxid/Ascorbinsäure. Die Molmassen der so erhaltenen polymeren Harze C) liegen, bestimmt nach der Gelpermeationschromatographie-Methode, zwischen 10.000 und 2.000.000, vorzugsweise zwischen 30.000 und 600.000 g/mol. Zur Feineinstellung geeigneter Molmassen können gegebenenfalls

Regler eingesetzt werden, wie z.B. Alkohole, Polyäther, Mercaptane oder Unterphosphorige Säure. Die Polymerisationstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen ca. 20 und 95 °C. Sie richten sich nach dem anzustrebenden Molekulargewichtsbereich und den verwendeten Polymerisationsinitiatoren und deren Wirkungsoptimum.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen eignen sich ausgezeichnet als ionisch stabilisierte Bindemittel auf Wasserbasis, die zur Weiterverarbeitung zu Elektrottauchlacken besonders geeignet sind. Diese Elektrottauchlacke auf der Basis der erfindungsgemäßen Dispersionen können Bleisilikat als Korrosionsschutzpigment enthalten. Ein besonderer Vorteil liegt jedoch darin, daß die erfindungsgemäßen Dispersionen sich für bleifreie Elektrottauchlacke eignen.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten alle Angaben von Prozent oder Teilen Massengehalte, sofern nicht anders angegeben.

Beispiele

Herstellungsbeispiele

I. Styrolisierung von Bisphenol A (BisA-S)

In einen mit Rückflußkühler und Rührer ausgerüsteten 3 Halskolben werden 289,45 g Styrol, 317,30 g Bisphenol A, 0,57 g Borsäure und 1,35 g Oxalsäure gegeben und unter Schutzgas (Stickstoff) auf 120 °C aufgeheizt. Anschließend hält man solange bei 120 °C, bis ein Festkörpergehalt (1 g, 160 °C, 0,5 h) von über 95 % erreicht ist. Danach läßt man die Schmelze in Pfannen ab und zerkleinert den auf Raumtemperatur abgekühlten Feststoff.

II. Epoxyharze

Grundansatz:

In einem 6 l 4-Halskolben mit Rückflußkühler und Rührer wird eine auf 120 °C erwärmte Mischung von ®Epikote 828 R und Bisphenol A bzw. styrolisiertem Bisphenol A-S (Beispiel I) mit einer 20%igen Katalysatorlösung von 4-Dimethylaminopyridin in ®Texanol versetzt. Anschließend heizt man auf 150 °C und hält dort solange, bis der in Tabelle 1 erwähnte EV-Wert (molare Masse dividiert durch die Anzahl der Epoxidgruppen pro Molekül) erreicht ist. Danach wird die Heizung ausgeschaltet und mit Methoxypropanol bzw. Styrol auf einen Festkörpermassengehalt von 70 % bzw. 80 % verdünnt.

Tabelle 1

Epoxyharz	2	3	4	5
Epikote 828	1986,0 g	1986,0 g	1986,0 g	1986,0 g
Bisphenol A	589,0 g	589,0 g		
BisA-S aus Bsp. I			1126,6 g	1126,6 g
Katalysatorlsg.	2,6 g	2,6 g	3,1 g	3,1 g
EV-Wert (g/mol)	451	451	545	545
Methoxypropanol	1104,0 g	-	1334,0 g	-
Styrol	-	644,0 g	-	778
Festkörpergehalt	70 %	80 %	70 %	80 %

3. Epoxyaminaddukte

Das in Beispiel II (Tabelle 1) hergestellte Epoxyharz wird in einen 2 l 3-Halskolben mit Rückflußkühler und Rührer gegeben und mit Methoxypropanol bzw. Styrol verdünnt. Anschließend wird die Lösung bei 40 bis 50 °C mit Diäthanolamin versetzt. Es wird solange bei angegebener Temperatur gehalten, bis der in Tabelle 2 niedergelegte EV-Wert erreicht ist. Danach setzt man Dimethylaminopropylamin und ein Addukt aus 1 mol Hexamethyldiamin (HMDA) und 2 mol ®Cardura E 10 (E 10) zu, heizt auf 120 °C und hält dort solange, bis ein EV-Wert von über 10 000 g/mol und die

entsprechende Aminzahl erreicht ist.

Tabelle 2

Ansatz	2-2	3-2	4-2	5-2
Epoxyharz (Tab. 1)	920,4 g	805,4 g	1112,3 g	973,3 g
Methoxypropanol	162,1 g	-	176,8 g	-
Styrol	-	187,6 g	-	211,7 g
Diäthanolamin	52,5 g	52,5 g	52,5 g	52,5 g
Dimethylaminopropylamin	19,4 g	19,4 g	19,4 g	19,4 g
Addukt (E 10 + HMDA)	97,6 g	97,6 g	97,6 g	97,6 g
Aminzahl (Lsg.)	53,7	57,8	46,1	49,6
Festkörpermassengehalt	65 %	70 %	65 %	70 %

IV. Urethanhärter

In einem 2 l 4-Halskolben mit Rückflußkühler, Destillationsbrücke und Rührer werden bei Raumtemperatur 522 g Toluylendiisocyanat und 544 g Toluol vorgelegt. Anschließend dosiert man eine Mischung von 134 g Trimethylolpropan und 354 g Butylglykol so zu, daß die Temperatur nicht über 100 °C ansteigt. Man rührt solange bei 90 bis 100 °C nach, bis der NCO-Wert unter 0.1 % beträgt und setzt dann 136,44 g ®Texanol und 54,58 g 2-Äthylhexanol zu.

V. Dispersionen

a) Vorgehensweise für Ansatz 2-3 und 4-3 (Tabelle 3):

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler und Destillationsbrücke wird die 65 %ige Harzlösung 2-2 bzw. 4-2 geladen, auf 85 °C aufgeheizt und das Lösemittel im Vakuum abdestilliert. Sobald kein Destillat mehr übergeht setzt man den in Beispiel IV hergestellten Härter zu. Nachdem man ca. 15 Minuten bei 85 °C homogenisiert hat, neutralisiert man mit Ameisensäure und dispergiert mit vollentsalztem Wasser. Man erhält feinteilige (Teilchengröße unter 500 nm) Dispersionen 2-3 und 4-3 mit einem Feststoffmassengehalt von 30 %.

b) Vorgehensweise für Ansatz 3-3 und 5-3 (Tabelle 3):

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer und Rückflußkühler wird die 70 %ige Harzlösung 3-2 bzw. 5-2 geladen und auf 90 °C erhitzt. Anschließend setzt man Dodecylmercaptan, Hydroxyäthylmethacrylat und den in Beispiel IV hergestellten Härter zu (Tabelle 3). Nach ca. 15 Minuten Nachrühren bei 90 °C wird mit Ameisensäure neutralisiert und mit vollentsalztem Wasser dispergiert.

Man setzt nun die Hälfte der angegebenen Menge an ®Trigonox A 80 zu, homogenisiert ca. 15 Minuten und dosiert anschließend über 20 Minuten eine 10 %ige Lösung von Ascorbinsäure in deionisiertem Wasser bei 90 °C zu. Nach einer Stunde Reaktion bei 90 °C setzt man die zweite Hälfte Trigonox A 80 zu und läßt noch 2 Stunden bei 90 °C polymerisieren.

Man erhält feinteilige (Teilchengröße unter 500 nm) Dispersionen 3-3 und 5-3 mit einem Feststoffmassengehalt von 30

%

Tabelle 3

Ansatz	2-3	3-3	4-3	5-3
Harzlösung aus Tabelle 2	1252,0 g	1162,5 g	1458,6 g	1354,5 g
Destillat	438,2 g	-	510,0 g	-
Härter aus Bsp. IV	430,2 g	614,4 g	501,1 g	716,0 g
Dodecylmercaptan	-	15,4 g	-	17,9 g
Ameisensäure 85 %	18,9 g	27,4 g	22,0 g	31,4 g
Hydroxyäthylmethacrylat	-	10,8 g	-	12,6 g
Trigonox A 80	-	7,8 g	-	9,1 g
Ascorbinsäure	-	6,1 g	-	7,1 g
Wasser, deionisiert	2612,3 g	3778,6 g	3043,5 g	4403,1 g
Festkörpermassengehalt	30 %	30 %	30 %	30 %

VI. Klarlacke

Die unter Punkt V hergestellten Kunstharzdispersionen werden durch Verdünnung mit deionisiertem Wasser in Klarlacke mit einem Festkörpergehalt von 15 % überführt und 2 Stunden gerührt. Anschließend werden bei 32 °C unter Anlegen von Spannung und einer Abscheidezeit von 150 Sekunden Bleche beschichtet. Die Bleche werden 20 Minuten bei 180 °C eingebrannt. Man erhält einen glatten, kraterfreien Film. Die Filme werden zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur (mittels DSC = dynamische Differenzkalometrie; Perkin Elmer DSC) und der komplexen Viskosität vom Blech abgelöst. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

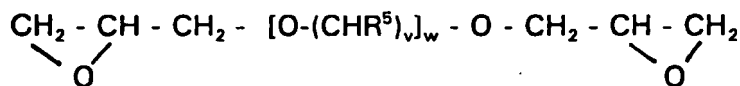
Klarlack	KL-1	KL-2	KL-3	KL-4
Dispersion	2-3	3-3	4-3	5-3
Spannung	300 V	300 V	300 V	300 V
Schichtdicke	10 µm	23 µm	24 µm	33 µm
Glasübergangstemperatur	39,5 °C	36,2 °C	40,2 °C	34,2 °C
Viskosität* 150°C, 0.01 Hz	246 Pas	120 Pas	92,9 Pas	66,5 Pas

* Viskosität: Platte-Kegel-Messung der komplexen Viskosität durch Oszillation mittels schubspannungs-gesteuertem Rheometer (Bohlin CS).

Patentansprüche

1. Wäßrige Kunstharzdispersionen enthaltend A) ein ionisches Harz auf Basis von aralkylierten Epoxidharzen, B) ein verkapptes Polyisocyanat und C) ein Polymer aus mindestens einem radikalisch polymerisierbaren olefinisch ungesättigten Monomeren, wobei die zur Synthese der Epoxidharze eingesetzten Bisphenole zum Teil oder alle mit je mindestens einer Aralkylgruppe substituiert sind.
2. Wäßrige Kunstharzdispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A kationische Harze auf Basis von aralkylierten Epoxidharzen verwendet werden.

3. Wäßrige Kunstharzdispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A kationische Epoxid-Amin-Harze auf Basis von aralkylierten Epoxidharzen verwendet werden.
- 5 4. Wäßrige Kunstharzdispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A kationische Epoxid-Amin-Harze auf Basis von aralkylierten Epoxidharzen mit einer Aminzahl von 30 bis 150 mg KOH/g verwendet werden.
- 10 5. Wäßrige Kunstharzdispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A kationische Epoxid-Amin-Harze auf Basis von aralkylierten Epoxidharzen mit einer Hydroxylzahl von 50 bis 500 mg KOH/g verwendet werden.
- 15 6. Wäßrige Kunstharzdispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A kationische Epoxid-Amin-Harze auf Basis von aralkylierten Epoxidharzen mit einer zahlenmittleren Molmasse (Mn) von 250 bis 10000 g/mol verwendet werden.
7. Wäßrige Kunstharzdispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A kationische Epoxid-Amin-Harze auf Basis von styrolisierten Epoxidharzen verwendet werden.
- 20 8. Wäßrige Kunstharzdispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in dem ionischen aralkylierten Epoxidharz A ein Teil des aralkylierten Polyglycidyläthers durch aliphatische Polyglycidyläther der Formel



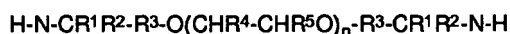
ersetzt wird, wobei

- 30 R^5 H oder ein niedriger, gegebenenfalls mit verschiedenen Substituenten versehener Alkylrest ist und
 v Zahlen von 2 bis 6 und
 w Zahlen von 5 bis 50 bedeuten.

- 35 9. Wäßrige Kunstharzdispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der kationischen Epoxid-Amin-Harze verwendeten Amine ausgewählt sind aus primären linearen und verzweigten Aminen wie Alkyl- und Alkanolaminen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Alkanolrest, aus Dialkylaminoalkylaminen und Alkoxyalkylaminen mit insgesamt 3 bis 14 Kohlenstoffatomen, sekundären Aminen wie Dialkylaminen, Monoalkylhydroxyalkylaminen, Dihydroxyalkylaminen und cyclischen Aminen mit insgesamt 2 bis 14 Kohlenstoffatomen.
- 40 10. Wäßrige Kunstharzdispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der kationischen Epoxid-Amin-Harze auch primäre Amine der allgemeinen Formel



und/oder sekundäre Amine der allgemeinen Formel



eingesetzt werden, wobei

- R^1 und R^2 für Wasserstoff, Alkyl-, oder $-\text{CH}_2-\text{OH}$ Gruppen,
 R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest, insbesondere für einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen,
- 55 R^4 und R^5 für Wasserstoff oder Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R^6 für Wasserstoff, einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Phenylrest, vorzugsweise für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und
 n für eine ganze Zahl von 0 bis 5 stehen.

11. Wäßrige Kunstharzdispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B ausgewählt ist aus verkappten aliphatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Di- und Polyisocyanaten, Mischungen aus solchen Isocyanaten und Mischungen aus Di- und Polyisocyanaten mit Monoisocyanaten.

12. Wäßrige Kunstharzdispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Verkopplungsmittel der eingesetzten Isocyanatverbindungen mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe enthält.

13. Wäßrige Kunstharzdispersionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente C ausgewählt ist aus den Vinylmonomeren Vinylaromaten, wie Styrol, Methylstyrole, Halogenstyrole; Vinyläthern; Vinylestern von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylstearat; Ester von α,β -ungesättigten Säuren wie Alkyl(meth)acrylate, Alkylfumarate, Alkylmaleinate mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe; Monoester von α,β -ungesättigten Säuren mit mehrwertigen Alkoholen wie Hydroxyalkyl(meth)acrylate, Hydroxyalkylcrotonate mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und einer bis drei freien Hydroxylgruppen in der Alkoholgruppe wie Hydroxyäthyl- und Hydroxypropyl(meth)acrylat, Neopentylglykolmono(meth)acrylat, Trimethylolpropanmono(meth)acrylat und Pentaerythritmono(meth)acrylat sowie aus Mischungen der genannten Vinylmonomeren.

14. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Kunstharzdispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus mindestens einem Vinylmonomer C, einem ionischen Epoxidharz A und einem teilweise oder vollständig blockierten Di- oder Polyisocyanat in eine wäßrige Dispersion überführt wird und unter Zusatz eines radikalischen Initiators polymerisiert wird.

15. Verwendung der wäßrigen Dispersionen gemäß Anspruch 1 als Bindemittel in Elektrotauchlackbädern.




16. Verwendung der wäßrigen Dispersionen gemäß Anspruch 1 als Bindemittel in bleifreien kationischen Elektrotauchlackbädern.

17. Gegenstände, die mit einer Kunstharzdispersion gemäß Anspruch 1 beschichtet sind.

Aqueous synthetic resin dispersion

Patent number: EP0694578
Publication date: 1996-01-31
Inventor: NEUMANN UWE DR (DE); HOENEL MICHAEL DR (DE); VOELKER ACHIM DR (DE); WALZ GERD DR (DE); WEHNER SUSANNE (DE); ZIEGLER PETER DR (DE)
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
- **international:** C08L63/00; C08G59/40; C09D5/44; C08J3/03
- **european:** C08F290/06C; C08F290/14C; C08G18/08B3C; C08G18/58B; C08G18/67B4; C08G18/80B3D4E; C08G59/06C; C08G59/50; C08G59/56; C08L51/08; C08L63/00; C09D5/44E
Application number: EP19950109598 19950621
Priority number(s): DE19944422869 19940630; DE19944436093 19941010

Also published as:

 JP8100045 (A)
 EP0694578 (A3)
 EP0694578 (B1)

Cited documents:

 EP0189728
 EP0622389

Abstract of EP0694578

The aq. synthetic resin dispersions (I) contain: (a) an ionic epoxy resin derived from bisphenol A subst. with aralkyl gp(s), (b) a capped polyisocyanate, and (c) a polymer of radically polymerisable olefinic monomer(s). Also claimed are: (i) a process for the prodn. of (I) from a mixt. of vinyl monomer (c), resin (a) and blocked di or poly-isocyanate (b), by converting the mixt. into an aq. dispersion and polymerising with a radical initiator; and (ii) articles coated with the dispersion (I).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)